

はじめに

懸濁重合操作は、数ミクロンから数百ミクロンまでの範囲にあるポリマー粒子を調製するための重合法であり、その基本的な調製法は確立されている。しかしながら、生成されるポリマー粒子の粒径分布はブロードであることから特殊な乳化法(固体膜乳化法、マイクロチャネル乳化法、振動ノズル法、インクジェット乳化法、マイクロリアクター法等)を利用して、単分散なモノマー液滴群を生成してから懸濁重合を実施している¹⁾。さらに、最近では、さまざまなモノマー組成による中空粒子、多孔質粒子、コアシェル型粒子、不定形粒子等の調製や、高機能付加を目指した異種物質との組み合わせによる各種複合粒子やマイクロカプセルの懸濁重合による調製においては、液液分散系の物性が大きく変わることから懸濁系の安定性維持やポリマー粒子径制御のためには最適操作条件を新規に確立することが必要となっている²⁻⁵⁾。したがって、懸濁重合操作においては、粒径制御と懸濁系の安定性維持及びスケールアップ法の確立が重要課題となっている。

その他、懸濁重合は、他の重合プロセス(塊状重合、溶液重合、エマルジョン重合)と比べて、

- ・液液分散系であることから、重合熱の除去と温度コントロールが容易である
- ・分散相ホールドアップにもよるが、一般的に分散系の粘度が低い
- ・界面活性剤を多く使用するエマルジョン重合よりポリマーの純度が高くて、器壁へ付着したポリマーの除去やポリマー粒子の分離除去が容易である
- ・生成ポリマーが球状である

等の長所がある。

一方、

- ・塊状重合と比べて反応器体積当たりの生産量が低い
- ・懸濁安定剤やポリマースケールが存在している廃水処理の問題がある
- ・大なり小なり器壁やインペラー等に付着するスケール除去が必要である
- ・コマーシャルレベルでの連続操作法は困難である

等の短所がある⁶⁾。

しかしながら、懸濁重合法は、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びその共重合体、ポリメタクリル酸メチル及びその共重合体、ポリ酢酸ビニル等多くのポリマービーズ生成に利用されている。

1. 懸濁重合反応系

懸濁重合反応系のモデル図を図1に示す。反応系は、重合初期では重合性モノマーがこれと相溶性のない連続相中にモノマー液滴として分散している液液分散系である。重合性モノマーが疎水性液体の場合は、連続相として水相を採用した(O/W)分散系が出発相形態となる。また、重合性モノマーが親水性液体の場合は、連続相として疎水性溶媒を採用した(W/O)分散系が出発相形態となる(逆相懸濁重合系)。前者の懸濁重合系(O/W系)では、重合開始剤を溶解している重合性モノマー、すなわち、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル等の懸濁重合が実施されている。また、後者の逆相懸濁重合系(W/O系)では、重合開始剤を溶解している重合性モノマー、すなわちアクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、アクリルアミド、アクリル酸メチル、アクリル酸等の懸濁重合が実施されている。最近では、親水性物質を含有したポリマービーズ調製において重合過程における包含物質の漏洩を防止するために、連続相として重合性モノマーと相溶性のない油相を連続相とした(O/O'系)分散系を出発相形態とした懸濁重合系が採用されているケースもある。いずれにしても、反応槽には分散系を作り出すためと、これを終始安定に維持するために攪拌装置が具備されている、いわゆる攪拌槽型反応器が一般的に使用されている。現在商業スケールで操作されている攪拌槽型反応器の容量は、大きい反応槽で120 m³であり、ときには200 m³の反応器も操作されているという。

攪拌槽型反応器は、

- ・ 実験室規模から商業規模へとスケールアップすることにより応用できる
- ・ 回分式と連続式の操作に適用できる
- ・ 操作に多くのバリエーションが可能である
- ・ 点検と洗浄が比較的容易である

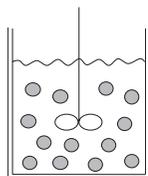
O/W系(懸濁重合)

■ 疎水系モノマー

- ・ スチレン
- ・ MMA
- ・ 酢酸ビニル
- ・ 塩化ビニル

■ 油性開始剤

■ 水性安定剤



W/O系(逆相懸濁重合)

■ 水系モノマー

- ・ アクリル酸ナトリウム
- ・ アクリル酸アンモニウム
- ・ アクリルアミド
- ・ アクリル酸メチル

■ 水性開始剤

■ 油性安定剤

図1 懸濁重合反応系のモデル図

第4節 有機過酸化物開始剤の種類と 求めるポリマー物性・重合条件に適した選定方法 ～スチレンの懸濁重合における残存モノマーの低減事例も含めて～

日油(株) 西川 徹

1. 有機過酸化物の種類とその分解性

有機過酸化物は、過酸化水素「H-O-O-H」の誘導体であり、分子内に過酸化結合「O-O」を持つことを特徴としている。この過酸化結合は、結合エネルギーが小さく、熱・光等により容易に分解・開裂し、遊離ラジカルが発生する。この遊離ラジカルは高い反応性を持ち、高分子化学工業において合成樹脂の重合開始剤、合成ゴムの架橋剤、不飽和ポリエステル樹脂・ビニルエステル樹脂の硬化剤として利用されている。



図1 有機過酸化物の分解

有機過酸化物の特徴は、その構造に起因した分解速度の多様性にある。最適な有機過酸化物を選択することによって優れた生産性や各種用途に適したポリマー物性を得ることが可能となる。

例えば、従来使用してきた有機過酸化物よりも、分解速度の速い有機過酸化物を選択することによって、重合時間を短縮し生産性を向上させることができる。また、分解速度の異なる有機過酸化物を数種組み合わせることで、重合反応の進行と重合熱の発生を制御し、ポリマーを生産性よく安全に製造することができる。

また、水素引抜き力に注目して有機過酸化物の種類を選択することや、半減期温度や添加量によって発生するラジカル量を調整することによって、ポリマーの分子量や分子量分布を調整することができる。

重合開始剤として使用されている有機過酸化物は、主に図2に示す5種類のタイプに分類される。パーオキシエステル(ES)、パーオキシモノカーボネート(CB)、ジアシルパーオキシイド(DA)、パーオキシケタール(KE)、パーオキシジカーボネート(DC)の5種類であり、置換基(R, R', R₁, R₂)の構造によって異なる分解速度を示す。

一般に、有機過酸化物の選択の基準として選定半減期温度が用いられる。選定半減期温度とは、ある一定の時間で濃度が半分になる温度のことである。図3に有機過酸化物のタイプと1

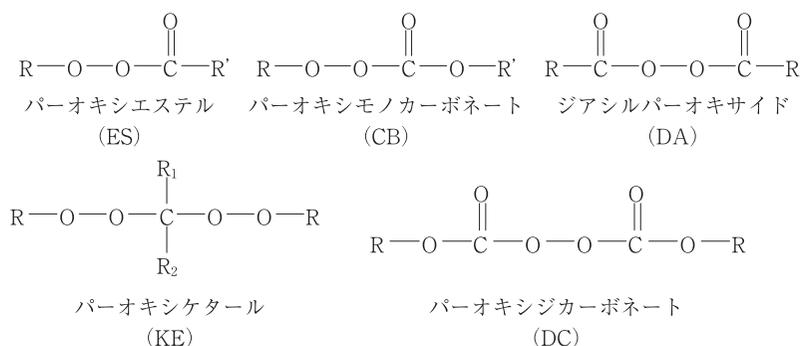


図2 重合開始剤として使用される有機過酸化物のタイプ

時間半減期温度($T_{1/2}$)の関係を示す。詳細については次項で示すが、 $T_{1/2}$ は重合温度の目安となる。図3から有機過酸化物のタイプや置換基の種類を変えることにより、幅広い温度領域をカバーしていることがわかる。これによりラジカル発生量を変えることによって重合速度やポリマーの分子量を変更することができる。また、基本となる重合条件に対して有機過酸化物のみを変えることで、得られるポリマー物性を変化させることも可能となる。

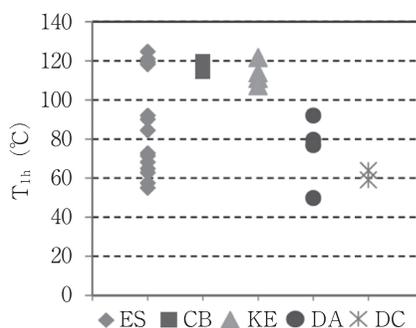


図3 懸濁重合に使用される有機過酸化物のタイプと半減期温度の関係

本稿では有機過酸化物の特性と重合開始剤としての選定方法を示した後、汎用品であるt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート(商品名：パーブチル®E)と当社開発品であるt-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート(開発品名：パーヘキシル®E)を用いたスチレンの懸濁重合における残存スチレンモノマーの低減について紹介する。

2. 有機過酸化物の選定

有機過酸化物の分解により発生した遊離ラジカルの反応性は、その構造によって大きく異なる。したがって、目的とするポリマー物性を得るためには有機過酸化物の分解特性(半減期温度)と遊離ラジカルの反応性(自己開裂反応、水素引抜き力)を理解することが重要である。

本項では、有機過酸化物の分解特性、遊離ラジカルの反応性がポリマー物性(分子量・分散度)に与える影響について述べる。

第1節 液滴の分散挙動と攪拌操作・反応装置条件設定による 粒子径制御

新潟大学 田中 真人

1. 攪拌槽内における液滴の分散挙動

1.1 初期液滴径調製プロセスにおける液滴の分散挙動と液滴径制御の考え方

初期液滴径調製プロセスで生成される液液分散系における液滴の攪拌槽内での分散挙動(合一・分裂)を図1に示した¹⁾。すなわち、剪断力の強い攪拌翼近傍では液滴の分裂が支配的に起こり(分裂領域)、ここから吐出された液滴は、その他の循環領域において合一を優先的に経験する(合一領域、循環領域)^{2,3)}。

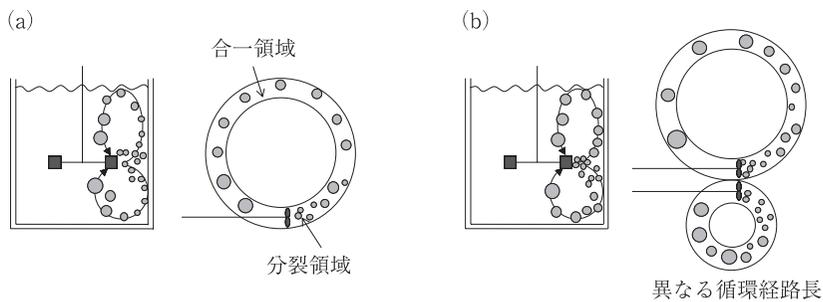


図1 反応槽内における液滴の分散挙動

この攪拌槽内における液滴の分散挙動を模式的に示すと図2のようになる。すなわち剪断力が強く分裂が支配的に起こる分裂領域と、剪断力が比較的弱くて合一が支配的に起こる合一領域(循環領域)が存在し、液滴はこの2つの領域を循環している(循環相互作用モデル)⁴⁾。このような分散挙動に強い影響を与える循環挙動は、攪拌翼設置位置、枚数、翼回転方式等により変化する(図3)。そこで、循環領域での合一をコントロールすること、すなわち循環領域から分裂領域への液滴の循環頻度をコントロールすることにより、粒径制御が可能となる。この循環経路に沿って成長する液滴径を、循環経路長及び合一度合い(合一頻度)との関係から以下のように誘導した。ここに示したように、インペラー領域(分裂領域)から吐出されるとき滴径 d_i (個数 N_i)の液滴が、循環領域(合一領域)において経験する合一によって成長し、滴径 d_c (個数 N_c)となる。

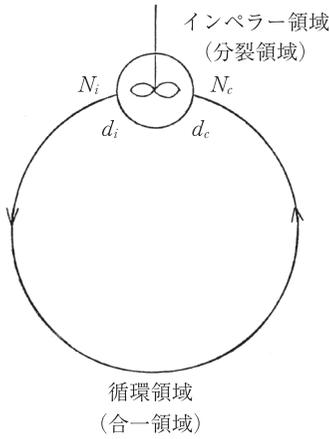


図2 液滴の循環相互作用モデル

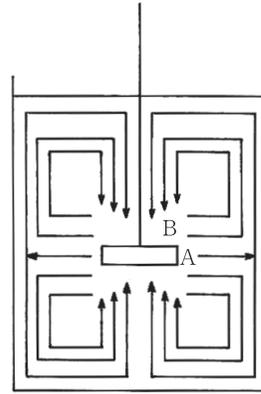


図3 攪拌槽型反応器内のフローパターン

すなわち、循環経路に沿って液滴個数の合一による変化は次式で表される。

$$-\frac{dN}{dt} = R_c = k_c N^2 \quad (1)$$

ここで、 R_c は合一速度である。

ここで、合一頻度 $\omega_c (= 2R_c/N)$ を用いて式(1)を表すと次式となる。

$$-\frac{dN}{N} = \left(\frac{1}{2}\right) \omega_c dt \quad (2)$$

したがって、液滴個数を N_i から N_c へ、時間 t を循環時間0から t_c まで積分すると次式となる。

$$\frac{N_c}{N_i} = \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^{t_c} \omega_c dt \right] \quad (3)$$

ここで、 $N_c d_c^3 = N_i d_i^3$, $\bar{t}_c \bar{\omega}_c = \int_0^{t_c} \omega_c dt$, $\bar{t}_c = \frac{1}{\bar{f}_c}$ を代入すると式(3)は次式となる。

$$\frac{d_i}{d_c} = \left[\exp \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{\bar{\omega}_c}{\bar{f}_c} \right]^{1/3} \quad (4)$$

式(4)において、 $\frac{\bar{\omega}_c}{\bar{f}_c} \rightarrow 0$ で $\frac{d_i}{d_c} = 1.0$ となり、合一が生じないと、 $d_i = d_c$ となる。このことは、

懸濁安定剤種及び濃度の最適化により達成できる。ここで、 \bar{t}_c , \bar{f}_c , $\bar{\omega}_c$ はそれぞれ平均循環時間、平均循環頻度、平均合一頻度である。

図4に、滴径、循環経路長(循環時間)、合一頻度の三者の関係式(4)が実測値に適合するかどうかを検討した結果を示した。ここで生成した液滴は、懸濁重合系に近似するためにポリスチレンを溶解(10 wt%)したスチレンモノマー滴である。実測値は相関式(4)によく適合していることから、液滴の合一成長の度合いは、合一頻度と循環頻度(循環経路長)によってコントロールできることを示唆している。

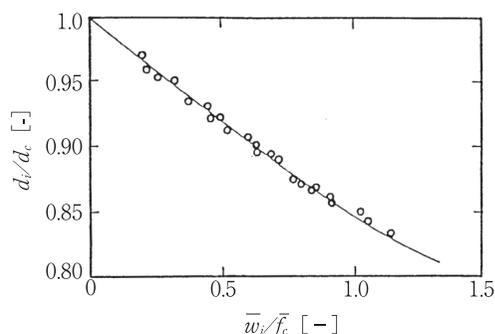


図4 液滴の分散挙動

攪拌槽内では、このような分裂領域と合一領域とを結ぶ循環経路が無数に存在することが、広い滴径分布出現の要因となっている。この循環経路長は、攪拌槽の幾何学的条件(翼位置・形状・枚数、ドラフトチューブの存在、邪魔板の設置等)により大きく変化させることができるので、最終的に生成されるポリマー粒子の粒径もこれらの条件により制御することが可能となる⁵⁾。

したがって、初期液滴径調製プロセスにおいて、目的とする大きさで単分散なモノマー滴群を生成した場合には、分裂や合一が生じないような攪拌速度、懸濁安定剤種・濃度及び攪拌系の幾何学的条件を選択しなければならない。また、懸濁重合プロセスでモノマー滴の合一や分裂を経験させて粒径を制御しようとする場合には、液滴の合一と分裂の速度に影響を及ぼす操作条件(攪拌速度、安定剤種・濃度)や液物性(界面張力、粘度)等を考慮して制御することになる。

1.2 攪拌操作による液液分散系生成プロセスにおける液滴径と操作条件との関係式

次に、一般に広く採用されている液液分散系生成法で、攪拌操作による分裂法(ブレイクダウン法)により生成される液滴径と操作条件との関係式を以下に示す。

1.2.1 攪拌槽型反応器内で生成される液滴¹⁾

攪拌槽内において、攪拌エネルギー負荷により生成される液液分散系における液滴径の操作条件への依存性は、液滴の分裂支配下で生成される場合と、合一支配下で生成される場合で異なる。一般に、液滴の分裂に対する分裂抵抗は、界面エネルギー(E_s)と粘性エネルギー(E_v)からなり、分裂エネルギー(E_d)と次のようにバランスしている。

第3節 ガラス球充填層による液滴径の制御と管型反応器を用いた連続重合プロセス

大阪府立大学 安田 昌弘

はじめに

綺麗な真珠のような光沢を持つ球状の高分子微粒子は、古くはパール重合とも呼ばれた懸濁重合により合成される。一方、乳化剤を用いて単量体を乳化分散させ、熱をかけて重合し、乳液状のナノサイズの高分子微粒子分散液を作る方法が乳化重合である。これらの二つの有名な重合方法に見られるように、高分子微粒子は主に水系溶媒中で製造され、得られる酢酸ビニルやアクリルの重合体エマルションをそのまま塗料や木工用ボンド等の接着剤として、また乾燥・混練・成形後にポリ塩化ビニルのようにシートや配管に、スチレン-ブタジエンのようにゴムとして用いられ、アクリル系樹脂やポリ酸化ビニル樹脂のように洗浄・粉碎後にコピーのトナーとして用いられており、これまでの日本の化学産業の主力製品のひとつといえる¹⁻³⁾。また、最近では高分子微粒子に新しい機能を付与し、情報・医療等の分野へ応用する研究が多数行われている¹⁻⁷⁾。高分子微粒子の機能には、粒径分布、粒子形状及び多孔質等の高分子微粒子の物理的性質に由来する機能と、高分子微粒子の有する官能基の化学的性質に由来する機能とがある^{3-7,10,11)}。機能性高分子微粒子には、複数の機能を有することが求められることが多く、その用途から必要とされる機能を考え、機能を高分子微粒子に付与する方法をうまく組み合わせることが機能性高分子微粒子の設計に求められる。しかしながら、機能性高分子微粒子の製造方法が多岐・多段にわたり、性能付与や機能発現への最適条件の探索等の粒子設計がその製造方法に限定されてしまうため、開発に非常に時間を要してしまう。そのため、できるだけ製造プロセスを簡略化し、各プロセスをステップごとに分割し、機能付与すなわちモノマーの選択における制限を減らした、一般性の高い手法の開発が求められている¹²⁾。ここで紹介する、ガラス球充填層を用いた連続乳化・重合法もその一つである。

1. 高分子微粒子の合成方法

古くから現在に至るまで、液相のラジカル重合法である乳化重合と懸濁重合が工業的プロセスとして多くの製造現場で導入されている。乳化重合と懸濁重合はともに水中にモノマーを添加して行う重合方法であるが、両者の主な相違はラジカル発生の“場”が水相か油相か、また

乳化剤の種類の違いである。乳化重合では、過硫酸塩等の水溶性重合開始剤を使用し、水相で末端がイオン化したラジカルを生じさせる^{12,13)}。また、乳化剤で1~10 μm のミセル内部や数~数百 μm の液滴としてモノマーは重合系に存在する。水相で発生したラジカルは成長とともに乳化剤を纏って凝集から安定化し、やがて重合度を増して粒子核となる。この粒子核がモノマーを吸収しながらさらに重合し、また、他の核と合一して成長ポリマーとなる¹⁴⁾。乳化重合では、重合途中で核を生成し、それを成長させてポリマー粒子とする点に特徴がある。この方法で得られる高分子微粒子は、粒径が通常0.1~0.3 μm 、特殊な条件下でも1 μm が限界である。また、核発生時期の不均一性及び不連続性のために、生成する粒子の粒径も広い幅を持つ。一方、懸濁重合では、油溶性の重合開始剤をモノマー中に溶解させ、水中に液滴として分散させる。この水に不溶のモノマー液滴が水溶媒中で攪拌・分散させられながら重合する。基本的に、攪拌・分散で生じた一つの油滴は、重合初期では分割または合一するが、重合が進行して液滴の粘度が増し、分割できなくなって高分子微粒子となる。そのため、懸濁重合で得られる高分子微粒子は、数十~数百 μm と乳化重合に比べて大粒径である。このように懸濁重合では、モノマー液滴を機械的に作製し、これを重合して高分子微粒子とする点に特徴がある¹⁵⁾。通常の懸濁重合では、液滴の形成を攪拌・分散により行うために、単分散な高分子微粒子の合成は不可能である。

2. 懸濁重合法と攪拌¹²⁾

懸濁重合や乳化重合で得られる粒子の粒径分布が広いと、用途に応じた比較的狭い粒径分布を望む場合、目的とする高分子微粒子の収率が低下し、不経済となる。懸濁重合で得られる高分子微粒子の粒径分布を小さくする試み、主に攪拌に関する検討を一部紹介する。懸濁重合は、ビニル基を持つモノマーの不可逆的なラジカル重合を行う際に用いられる重合法の一つである。縮合系のポリエステル重合や界面重合を伴うマイクロカプセルの作製に用いられることもある。基本的に、水からなる水系媒体に不溶なモノマーを激しく攪拌すると、モノマー相が水に分散・乳化し、サブミクロンからミクロンオーダーの幅広い液滴径分布を有する液滴が分散した乳濁液となる。予めモノマーに溶解させた油溶性の有機過酸化物やアゾ化合物等の油溶性重合開始剤を加熱により開裂させてラジカルを生成させ、重合反応を水相ではなく、液滴内で進行させる。モノマーからなる液滴中の高分子の分子量が高まり、かつ、高分子含量が増加すると、液滴がゲル化・固化し、粒子状のポリマーが得られる。液滴内での重合は、本質的には塊状重合と同じであり、重合速度は大きい。液滴の乳化分散と重合の進行により、粒子中の高分子重量分率の増加とともに界面張力が低下し、粒子同士が接着しやすくなるため、重合は

激しく攪拌しながら行う必要がある。また、液滴・粒子を安定化するためにゼラチンやポリビニルアルコール等の高分子系の乳化分散剤を加える必要がある。懸濁重合で得られる粒子は、重合を行う際に激しく攪拌することでモノマー相を分散媒中にモノマー液滴として懸濁させるため、粒子の粒径分布は広くなる。

懸濁重合法の主な問題点としては、粒径分布の広がり、攪拌・乳化の不均一性、重合体の攪拌翼・容器への付着等が挙げられるが、これらの問題点は、攪拌による液滴の内部循環流と流動する媒体との剪断力による液滴界面の分割、攪拌による液滴同士の接触・合一、及び乳化分散剤による保護コロイド的な界面反発による合一防止の複雑なバランスが組み合わさった現象であり、その制御は難しいとされる。

これらの問題点を防ぐために、一般的な対処として、液滴の粒径を小さくする、媒体との比重差を小さくして浮上・分離速度を小さくする、媒体の粘度を増加させて粒子の運動を抑制し浮上・分離速度を小さくする、強い界面膜の形成や静電的反発力等により粒子の合一を防ぐ等経験的処置がなされている。

液滴の分割・合一は、媒体から液滴・粒子に加えられる剪断力によって引き起こされる。液滴に内部循環流が生じ、外部媒体との線速度差が大きい場合に、液滴の分割が起こる。また、慣性力の作用により液滴が攪拌翼に衝突し、その衝撃力による液滴の分割が起こる。また、超音波等の特殊な装置を用いると、キャピテーション力によっても液滴の分裂が起こる。また、液滴の合一は液滴・粒子濃度が高いほど起こりやすく、液滴間の速度差が静電力や保護コロイドの立体反発障壁を上回るほど大きいと起こると考えられ、特に攪拌翼と液滴・粒子間には大きな相対速度がつきやすく、攪拌翼への重合体の付着現象を誘発する。

さらに、液滴・粒子の安定性は、界面の荷電状態や界面吸着した分子の量とその化学的性質に大きな影響を受ける。液状モノマーの乳化・分散有効な保護コロイドを用いても、重合の進行とともに、固体となった粒子界面への保護コロイドの吸着力が極端に低下することが、粒子の安定性低下の原因となる場合もある。一般に、乳化剤と呼ばれる界面活性剤は、静電的相互作用による粒子の凝集・合一を抑制する効果が非常に高い。しかしながら、界面活性剤はその強い両親媒性によりモノマーミセルを作りやすく、ナノサイズの微粒子が生成・成長する乳化重合が副反応として進行するために、懸濁重合では高分子性の分散安定剤が多用される。高分子性の分散安定剤は、界面に吸着してその立体反発・排除体積効果により、液滴・粒子を凝集・合一から保護する^{13,15,16)}。

このように、懸濁重合で得られる粒子の粒径分布は広くなる。さらに生産現場では、攪拌機 の特性、すなわち、攪拌翼の構造、形状、回転数及び必要トルク、また、反応容器の大きさ、形状及び壁の材質とライニング、さらに反応液の仕込み量、相比、粘度、分散剤の種類と量等

第3節 各種機能性マイクロカプセル粒子の調製と用途開発

(株)MCラボ 幡手 泰雄
鹿児島大学 吉田 昌弘 武井 孝行
宮崎大学 塩盛 弘一郎

はじめに

マイクロカプセル化とは微小な芯物質を周囲から隔離し保護する役割を持つもので、その芯物質を完全に隔離するのか、ある程度隔離状態にし、徐々に放出(徐放)するのか、圧力や温度等の変化により一気に放出するのか等の機能を付与するものである。そのためのマイクロカプセル調製法はさまざまであるが、ここでは観点をマイクロカプセルの用途開発を目的にした懸濁重合によるマイクロカプセル調製法に絞り、筆者らの経験に基づいて説明する。ただし、内容的に懸濁重合ではなく物理化学的手法である液中乾燥等も含まれることになったが、粒径制御という面では全く同じ考え方が適応できるという理由で紹介する。

1. 環境に優しいマイクロカプセル

1.1 土壤燻蒸剤としてのマスタードオイル内包マイクロカプセル

・用途開発の動機

日本は国土が狭いために普段から連作が行われており、そのために連作障害が発生する。具体的には、ネコブセンチュウ等の害虫被害が起こり、農家に大きな損害を与える結果になっている。これを防ぐため一般的には土壤燻蒸剤が用いられている。土壤燻蒸剤とは土壤に寄生する生物を駆除することができ、常温常圧で気体となる薬品である。使用法はこのような性質を持つ薬剤を土壤中に埋めてシートで覆い土壤中に薬剤を充満させて病害虫を駆除するというものである。以前は臭化メチルが使用されていたが、オゾン層の破壊力が塩素の約60倍もあることがわかったために現在は使用禁止になっている。現在は臭化メチルの代わりに、クロールピクリンが市販製剤として使用されている。クロールピクリンは高揮発性で、害虫駆除効果はあるが、金属腐食性や酸と反応して有毒ガスを発生する等危険性があり、実際にいくつかの事故が報告されている。このような状況で、より安全な薬物の使用や安全な技術開発が望まれている。そこで、独特の臭気があり、食品にも使用されている芥子(からし)の主成分であるアリルイソシアネート(AITC)に注目した。AITCは沸点が148~154℃で、

20℃の蒸気圧が0.497 kPaの高揮発性液体であるが、高い害虫駆除効果がある一方、強い臭気を有し取り扱いが難しいという問題がある。AITCは別名マスタードオイルとも呼ばれ、食品添加物(芥子の臭い成分)として広く用いられているため、人体に無害であり、もともと自然界に存在するものであるために環境に与える影響は少ないと考えられる。AITCを臭気の少ない、固体化、すなわちAITCのマイクロカプセル化として取り扱いできれば、環境に優しい土壌燻蒸剤が誕生することになり、社会的に大変有意義である。

・ 調製法

アリルイソシアネート(AITC)は臭気の強い液体である。この臭気をマスキングし、しかも固体粒子として取り扱うために、マイクロカプセル化が検討された。その場合、燻蒸過程の望ましい徐放特性を考慮して、多孔質構造を持ち、比較的容易にその多孔質度をコントロールできるポリウレア被覆マイクロカプセルを調製した。

図1にAITCを芯物質としたマイクロカプセルの調製スキームを示した。芯物質をポリイソシアネートに溶解させ、油相を調製した。この油相を水相に懸濁させることで、O/Wエマルジョンを形成させた。反応温度を上げることでポリウレアの生成反応、すなわち油水界面でイソシアネート基と水が反応し、まずアミノ基を生じ、そのアミノ基とイソシアネート基が反応して最終的にポリウレア骨格を形成する反応を実現し、マイクロカプセルを得た。この場合、マイクロカプセル壁は多孔質ポリウレアであり、芯物質を徐放するのに適した構造になっている。図2に調製したAITC内包マイクロカプセルを示した。

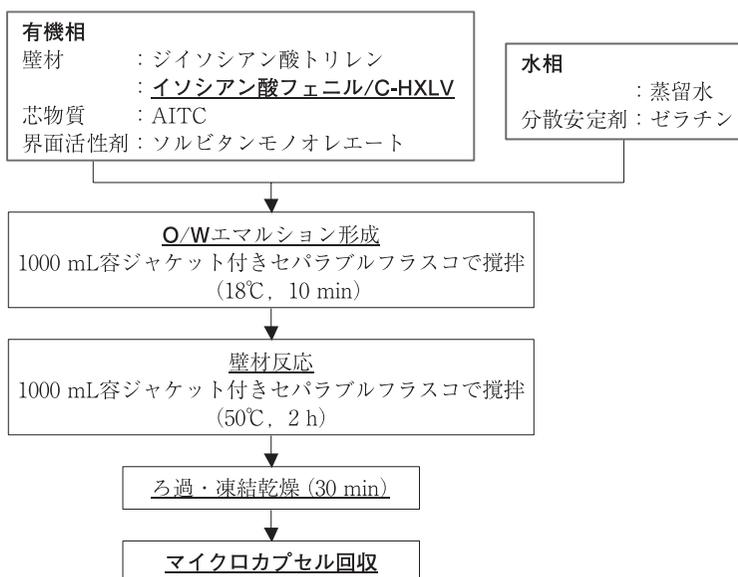


図1 マスタードオイル内包マイクロカプセル調製

・特徴と効果

図2に示すように、比較的粒度の揃ったほぼ真球形の粒子であり、内包した揮発性有効成分のアリルイソチオシアネートによる優れた殺菌殺虫性能を発揮することができる。また、殺虫性を持ちながら、人体や環境への害がないため、防除作業の安全性が確保されると共に、周辺環境への悪影響を防止でき、しかも適度な徐放性を持つため、良好な燻蒸効果が得られる。このように、マイクロカプセル化により、取り扱い性がよく、アリルイソチオシアネート特有の刺激臭も少ないという利点がある。土壌燻蒸剤として用いる場合の土壌に対する混合量は、10 a 当たり見掛け容積で5～30 L 程度であり、この範囲内で病害虫の種類と汚染度合に応じて増減すればよい。土壌燻蒸では、処理土壌にカプセル化燻蒸剤を混和し、その土壌表面をフィルム等で覆った状態で一週間から10日程度放置して燻蒸した後、該フィルム等を除去するか、孔開きフィルムに代えてさらに一週間から10日程度放置してガス抜きを行った上で、所要の植物を播種する。図3にフィールド試験結果を示した。詳細は特許第5307450号に記述されているが、10 a 当たり30 L 使用するAITC原体やクロールピクリン使用量の10分の1でかなりの効果あり、40%でクロールピクリン使用時と同等の効果があることが確認できた。

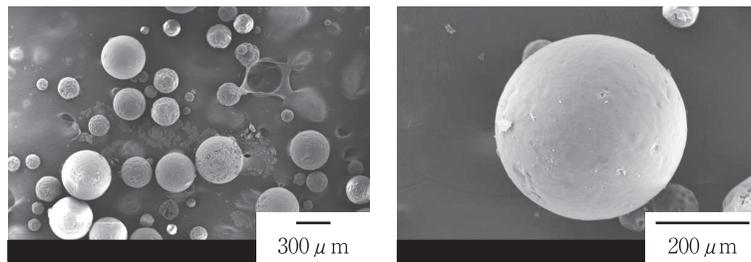


図2 マイクロカプセルのSEM写真

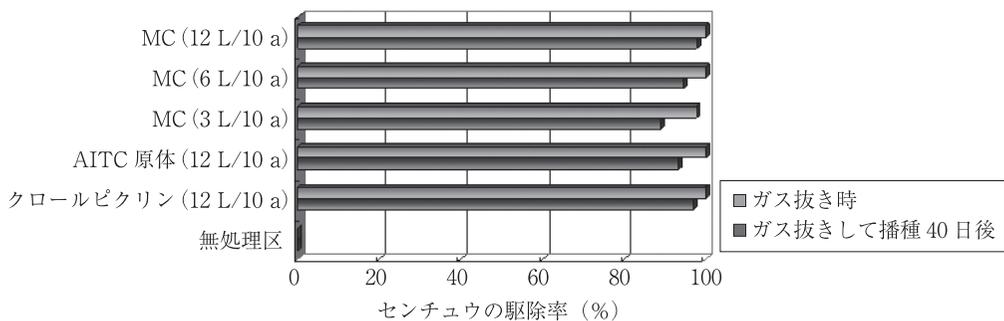


図3 フィールド試験におけるセンチウ駆除率

第5節 水媒体不均一系重合による異相構造粒子・異形粒子・ マイクロカプセル粒子の調製とその材料特性

神戸大学 ラジャモンコン工科大学 (株)スマート粒子創造工房 大久保 政芳

はじめに

機能性高分子微粒子・マイクロカプセルの応用についてはその関心が薄れるどころかますます高まっているといっても過言ではない。しかし、その創製にあたっては多くの研究が蓄積され、成書が出版されているにもかかわらず、いまだ、十分な合成法が確立されている状況ではない。これは、対象となる応用分野が広範であり、それに応じて求められる性能が多岐にわたる上に、その合成が不均一系でなされるために制御因子が多く複雑で、さらに製造時のスケールアップの問題まで含めると膨大な知見が求められるからである。とはいえ、着実に研究レベルは向上している。本節では、とくに機能として異相構造・異形形態、さらには特殊な異相構造ともいえる中空粒子構造を含めたマイクロカプセル粒子について、筆者らの長年の研究成果を中心に紹介する。

1. 異相構造・異形形態を有する機能性高分子微粒子

高分子微粒子が水媒体に分散したコロイド系において、界面張力 $\gamma_{p/w}$ と界面積の積で表される界面自由エネルギーを最小にするために、粒子は界面積が最小である真球になろうとする。実際、乳化重合や分散重合では真球状の粒子が合成され、真球状であるからこそ活用できる用途も多い。しかし、高機能、多機能が求められる現在、異形であることも一つの機能である。実際、その異形の特徴を生かした商品も現れている。筆者らはシード乳化重合、シード分散重合や溶媒蒸発法を用いてそれぞれサブミクロンやミクロン径で2種の高分子がブレンドされた高分子微粒子(筆者らはこれを複合高分子微粒子と呼称している)が、種々の異相構造・異形形態を有することを明らかにしてきた。異相構造と異形形態の間には密接な関係があり、熱力学的非平衡下でのものづくりの複雑さと面白さが同居している。これまでも折に触れて総説などとしてそれらの話題を取り上げてきたが¹⁾、本節では、最近の話題を含めて紹介する。

1.1 異相構造・異形粒子の作製

1.1.1 シード乳化重合²⁾

シード乳化重合法(Seeded Emulsion Polymerization)を用いて異なるモノマーを重合すれば、容易に1粒子中に2種(以上)のポリマー分子が混在する複合高分子微粒子が作製できる。もちろん、その場合、忘れてはならないことは、その重合の場をシード粒子中に制限することである。最近の学術論文でさえ、その条件では新粒子が多数発生し、生成物は複合粒子と新粒子の混合物と思われる系が散見されることも事実であり、警鐘を鳴らす意味で以下に言及しておく。

シード乳化重合を行うに際し、粒子の肥大化に伴うコロイド安定性の低下を防止するために界面活性剤の添加が行われるが、その添加量には十分な注意が必要である。なぜなら、シード粒子表面を吸着飽和させ、さらに水相の界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度(cmc)以上にする量を添加すると水相に界面活性剤ミセルが生成し、重合がシード粒子中以外にモノマーを可溶化したミセル中でも起こり、新粒子が発生するからである。また、cmc以下に調整した場合においても、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸エチル(EA)や酢酸ビニルのような水に少し溶解する親水性モノマーの場合においては水相で発生した開始ラジカル水相での重合開始が活発に起こり、シード粒子に吸収される前に、水相で発生したポリマー(オリゴマー)分子が凝集して核粒子を形成させ、新粒子の生成に至ることがしばしば見られる。これは、通常の乳化重合では、水溶性開始剤の過硫酸塩が用いられ、界面活性剤を用いなくてもポリマー末端基が硫酸基として粒子の表面に負の電荷を与えて新粒子が安定化されることに一因している。したがって、とくにシード粒子を効率よく肥大化させるためにシード粒子の数を減少させる場合には、総粒子表面積が減少し、水相に生成するオリゴマー分子の捕獲効率が低下するので注意を要する。筆者らは、そのような懸念が大きいときには、重合場をシード粒子中に限定するためにシード粒子の作製段階においてその中に疎水性開始剤を吸蔵させておくことを提案している³⁾。この方法は、シード粒子の作製にミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合を適用する場合にも有効である。

1.1.2 シード分散重合

分散重合(Dispersion Polymerization)は、開始剤、モノマー、及び分散安定剤が媒体である溶媒中に完全に溶解した均一系から開始され、生成したポリマー分子が溶媒に溶解せずに系から析出し、凝集して粒子を形成し、不均一系に至る。適当な段階で分散安定剤であるポリマー分子が吸着して生成粒子を安定化し、さらなる凝集を抑制する。当初は、塗料、コーティング材などの応用分野に適した、非水媒体に分散するサブミクロン径の高分子微粒子の合成のため

にとくにICIの研究者らによって多くの報告がなされ、“Dispersion Polymerization in Organic Media”と題する成著(K.E.J. Barrett編)が同社研究員の共著として1975年に出版されている。その後、分散重合法が μm 径の単分散高分子微粒子の合成に適していることが強く意識されるようになる。1985年3月、各全国紙は、スペースシャトルの中で μm 径の単分散高分子微粒子が無重力下で合成され(リーハイ大学の故Vanderhoff教授らの研究成果(ここではシード乳化重合が行われている)), 宇宙製品第1号として販売されるとの記事を掲載した。当時は1ドル約250円の時代で、6億円/kgの値段がついており、素材はカップ麺容器のポリスチレン(PS)である。宇宙製品第一号という話題が与えた“ご祝儀相場”であろうが、当時は μm 径で単分散高分子微粒子という特徴から生まれた超高付加価値材料であり、筆者らを含めて世界の微粒子合成グループに大きな刺激を与えた。現在では、“地上”製品がCost-benefit微粒子材料として画像表示分野などで重要な役割を果たしている。上記の成著の中でも分散重合で μm 径の単分散粒子が作製された実験結果が示されているが、当時は関心外であったためであろうが、そのことの議論はなく、その結果も未発表資料であった。筆者の知るところでは、1982年にイスラエルのAlmogらが分散重合法を用いて μm 径の単分散高分子微粒子の合成に成功したのが最初の学術論文⁴⁾である。ただ、意外なほど他の研究者に引用されていない。これは彼らが論文中で分散重合と呼ばずに、別の名前を使っていることが原因ではないかと思われる。筆者らは、エタノール・水混合媒体中でのスチレンの分散重合により得た約 $2\mu\text{m}$ の単分散PS粒子を用いてスチレン(S)とクロロメチルスチレンとのシード分散共重合を行い、反応基であるクロロメチル基を表面に有する μm 径の単分散PS粒子の合成に成功したこと⁵⁾を皮切りに、後述するようにシード分散重合を用いた各種の μm 径の異相構造・異形態を有する単分散複合高分子微粒子の合成に発展させてきた⁶⁾。もちろん、シード分散重合においても、開始剤、モノマーは媒体に溶解しており、モノマーが滴(層)やシード粒子中に飽和膨潤として存在するシード乳化重合とは異なる。

1.1.3 動的膨潤法を用いるシード重合

$2\mu\text{m}$ 径程度の単分散粒子を(シード)分散重合法を用いて作製することはさほど難しいことではない⁵⁾。ただ、 $5\mu\text{m}$ 以上ともなると難易度は一気に増す。筆者らはそのような単分散高分子微粒子を合成するために例えば分散重合法で作製した約 $2\mu\text{m}$ のPSシード粒子中に数百倍量のSモノマーを疎水性開始剤の過酸化ベンゾイル(BPO)とともに吸収させ、ラジカル重合を進行させて $10\mu\text{m}$ を超える単分散PS粒子を一段階で合成した。その場合、大モノマー膨潤粒子の生成には、十分量のS(とBPO)を溶解したエタノールリッチな水との混合媒体中に水を少量ずつゆっくりと添加してSとBPOの溶解度を連続的に低下させて徐々に微小滴として分離